

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-067823

(43)Date of publication of application : 03.03.2000

(51)Int.Cl.

H01M 2/02  
B05D 5/00  
B05D 5/12  
B32B 15/08  
B32B 27/32

(21)Application number : 10-235704

(71)Applicant : NIPPON FOIL MFG CO LTD

(22)Date of filing : 21.08.1998

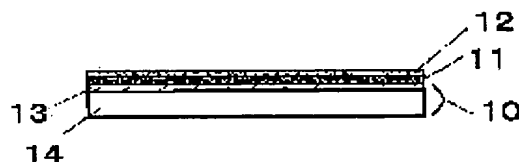
(72)Inventor : WASAMOTO MITSUYUKI  
KADOWAKI KENICHI  
NINOMIYA YUICHI

## (54) MANUFACTURE OF SECONDARY BATTERY CASE MATERIAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a manufacturing method that can provide a secondary battery case material wherein thermally sealed parts at its ends are hardly peeled off.

**SOLUTION:** A piece of metal foil 10 having an insulating layer 13 formed on its surface is prepared. An adhesive film 11 is formed on the insulating layer 13 by applying thereto organosol containing acid-modified polyolefin as a solid constituent and drying it. Next, a polyolefin-based film 12 containing at least an acid-modified polyolefin film of a kind similar to the acid-modified polyolefin in the organosol is prepared. Then, the metal foil 10 is stuck to the polyolefin-based film 12 by crimping the acid-modified polyolefin film of the polyolefin-based film 12 to the adhesive film 11. This secondary battery armoring material is thus provided. The insulating layer 13 can otherwise be formed by applying an insulating varnish containing a heat-resistant polymer having a glass transition point at least above 200° C and a coupling agent to a metal foil body 14 and drying it.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-67823

(P2000-67823A)

(43)公開日 平成12年3月3日(2000.3.3)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M 2/02		H 0 1 M 2/02	K 4 D 0 7 5
B 0 5 D 5/00		B 0 5 D 5/00	K 4 F 1 0 0
5/12		5/12	D 5 H 0 1 1
B 3 2 B 15/08	1 0 3	B 3 2 B 15/08	1 0 3 Z
27/32		27/32	Z
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)			

(21)出願番号 特願平10-235704

(22)出願日 平成10年8月21日(1998.8.21)

(71)出願人 000231626

日本製箔株式会社

大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13番9号

(72)発明者 和佐本 充幸

滋賀県草津市山寺町笹谷61-8 日本製箔  
株式会社滋賀工場内

(72)発明者 角脇 賢一

滋賀県草津市山寺町笹谷61-8 日本製箔  
株式会社滋賀工場内

(74)代理人 100089152

弁理士 奥村 茂樹

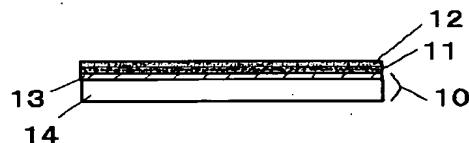
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二次電池用外装材料の製造方法

(57)【要約】

【課題】 端部の熱封緘部が剥離しにくい、二次電池用外装材料を得ることのできる製造方法を提供する。

【解決手段】 表面に絶縁層13が設けられた金属箔10を準備する。この絶縁層13上に、酸変成ポリオレフィンを含むオルガノゾルを塗布し、乾燥して接着性皮膜11を形成せしめる。次いで、オルガノゾル中の酸変成ポリオレフィンと同種の酸変成ポリオレフィンフィルムを少なくとも含有するポリオレフィン系フィルム12を準備する。そして、このポリオレフィン系フィルム12の酸変成ポリオレフィンフィルムと接着性皮膜11とを圧着して、金属箔10とポリオレフィン系フィルム12とを貼着する。以上のようにして、二次電池用外装材料を得る。絶縁層13は、金属箔本体14に、ガラス転移点が少なくとも200℃以上の耐熱性ポリマーとカップリング剤とを含む絶縁ワニス塗布し、乾燥することによ設けることもできる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に絶縁層が設けられた金属箔の該絶縁層上に、酸変成ポリオレフィンを固形分とするオルガノゾルを塗布した後、該オルガノゾルを乾燥して接着性皮膜を形成せしめ、次いで、該オルガノゾル中の酸変成ポリオレフィンと同種の酸変成ポリオレフィンフィルムを少なくとも含有するポリオレフィン系フィルムの該酸変成ポリオレフィンフィルムと該接着性皮膜とを圧着して、該金属箔と該ポリオレフィン系フィルムとを貼着することを特徴とする二次電池用外装材料の製造方法。

【請求項2】 金属箔本体に、ガラス転移点が少なくとも200℃以上の耐熱性ポリマーとカップリング剤とを含む絶縁ワニス塗布した後、乾燥することにより絶縁層を設ける請求項1記載の二次電池用外装材料の製造方法。

【請求項3】 耐熱性ポリマーが、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂及びポリエーテルイミド系樹脂からなる群より選ばれた少なくとも1種であり、絶縁ワニス中のカップリング剤の含有量が、固形分で0.5～30重量%である請求項2記載の二次電池用外装材料の製造方法。

【請求項4】 金属箔本体と絶縁層との間に、ジルコニウム塩又はクロム酸塩と、高分子物質とを含む耐蝕性皮膜が設けられている請求項2又は3記載の二次電池用外装材料の製造方法。

【請求項5】 酸変成ポリオレフィンが無水マレイン酸変成ポリオレフィンである請求項1乃至5のいずれか一項に記載の二次電池用外装材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン二次電池の外装材として好適に使用しうる外装材料の製造方法に関し、特にポリマー電解質や電解質溶液等の各種電解質が封入されてなる、シート状で薄型のリチウムイオン二次電池の外装材として、好適に使用しうる外装材料の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】シート状で薄型のポリマーリチウムイオン二次電池等の二次電池は、近年、移動体通信機器、ノートブック型パソコン、ヘッドフォンステレオ、カムコーダー等のエレクトロニクス機器の小型軽量化に伴い、その駆動源として重宝されている。この二次電池は、例えば、図1に示したような構成となっている。即ち、正極集電体2、正極3、隔離材（セパレーター）4、負極5、負極集電体6の順で積層された積層体を、外装材1、1で包装収納した構成となっている。そして、外装材1、1は、端部7、7において熱封緘されている。

【0003】外装材1は、一般的に、図2に示すように、外装材本体8と熱封緘層9とが積層貼合された状態となっている。外装材本体8としては、金属箔、金属蒸

着フィルム、耐熱性フィルム等が用いられている。また、熱封緘層9としては、酸変成ポリオレフィンフィルムが用いられている。外装材本体8と熱封緘層9とは、直接、貼合される場合もあるし、ポリウレタン系接着剤等の接着剤層（図示せず）を介して、貼合される場合もある。

【0004】このような外装材1は、二次電池の端部7で、熱封緘層9を溶融させて熱封緘される。しかし、しばしば、熱封緘層9と外装材本体8とが剥離（デラミとも言う）を起こし、液漏れを起こすということがあった。このような液漏れは、二次電池が組み込まれたエレクトロニクス機器に、致命的な障害を与えるものである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、熱封緘層9と外装材本体8とが、何故に剥離するのか検討した。その結果、二次電池に収納されている積層体は、イオン性塩を含む電解質が含浸された状態となっており、このイオン性塩が、熱封緘層2を透過し、外装材本体8を腐食するためであることが判明した。即ち、イオン性塩として、特に伝導度の大きいLiPF<sub>6</sub>を用いると、若干の水分と反応してフッ酸（オキシフッ化リン化合物等を含む酸性物質）を生成し、これが熱封緘層2を透過し、外装材本体8と熱封緘層2との密着を破壊し、剥離を生じることが判明した。また、熱封緘層9と外装材本体8との間に、接着剤層が介在していても、フッ酸は接着剤層をも透過し、前記と同様の原理によって剥離が生じることも判明した。

【0006】そこで、本発明は、本発明者が既に提案した特許第2567360号に係る発明を、二次電池用の外装材料の製造方法に利用することによって、熱封緘層9と外装材本体8との剥離を防止したものである。換言すれば、本発明は、特許第2567360号に係る発明が、二次電池用外装材料の製造方法にも利用しうることを見出し、その結果なされたものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、表面に絶縁層が設けられた金属箔の該絶縁層上に、酸変成ポリオレフィンを固形分とするオルガノゾルを塗布した後、該オルガノゾルを乾燥して接着性皮膜を形成せしめ、次いで、該オルガノゾル中の酸変成ポリオレフィンと同種の酸変成ポリオレフィンフィルムを少なくとも含有するポリオレフィン系フィルムの該酸変成ポリオレフィンフィルムと該接着性皮膜とを圧着して、該金属箔と該ポリオレフィン系フィルムとを貼着することを特徴とする二次電池用外装材料の製造方法に関するものである。

【0008】本発明においては、外装材本体として、表面に絶縁層13が設けられた金属箔10を準備する。金属箔本体14は導電性を有するため、表面に絶縁層13を設けて、二次電池が短絡するのを防止するのである。

金属箔本体14としては、一般的には、安価で軽量のアルミニウム箔が用いられるが、その他に、ステンレス箔、鉄箔或いは銅箔であっても差し支えない。絶縁層13としては、金属箔表面が酸化されることによって生成する酸化皮膜を、そのまま用いても良いし、また、金属箔を表面処理することによって得られる、比較的厚みの厚い陽極酸化皮膜を用いても良い。しかしながら、多くの場合、本発明においては、以下のような塗膜を絶縁層13として設けるのが好ましい。即ち、ガラス転移点が少なくとも200℃以上の耐熱性ポリマーとカップリング剤とを含む絶縁ワニス、を塗布して得られた塗膜を絶縁層13として設けるのが好ましい。

【0009】ガラス転移点が少なくとも200℃以上の耐熱性ポリマーとしては、従来公知のポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂又はポリエーテルイミド系樹脂が単独で又は混合して用いられる。特に、これらの樹脂のうちでも、ガラス転移点が260℃以上のものを用いるのが好ましい。ガラス転移点の高い耐熱性ポリマーを用いる理由は、二次電池が蓄熱したときに、軟化するのを防止するためである。一方、カップリング剤としては、従来公知のシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウムカップリング剤等が用いられる。このカップリング剤は、絶縁層13と金属箔本体14との密着性、及び絶縁層13と接着性皮膜11との密着性を向上させるためのものである。

【0010】絶縁ワニスは、このような耐熱性ポリマーとカップリング剤とを、溶媒に溶解又は分散させた溶液である。溶媒としては、耐熱性ポリマーを溶解させやすい、N-メチル-2-ピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン等の極性溶媒を用いるのが好ましい。絶縁ワニス中における耐熱性ポリマーの含有量は、固形分で5～50重量%であるのが好ましい。一方、絶縁ワニス中におけるカップリング剤の含有量は、固形分で0.5～30重量%であるのが好ましく、特に1～10重量%であるのがより好ましい。このような絶縁ワニスを、金属箔本体14の表面に塗布し、乾燥（焼付）することによって、絶縁層13を得ることができる。乾燥（焼付）条件は、温度180～250℃程度であるのが好ましく、時間は5～50秒であるのが好ましい。

【0011】金属箔本体14に絶縁ワニスを塗布する場合、金属箔本体14表面に、従来公知の下地化成処理をしていても良い。この処理は、金属箔本体14表面に化成皮膜を形成させ、金属箔本体14に耐蝕性を付与するためのものである。従って、下地化成処理の具体的方法としては、ジルコニウム塩又はクロム酸塩と、高分子物質とを含む溶液（一般的には水溶液）を塗布するのが好ましい。ジルコニウム塩を用いるときは、高分子物質として、ポリアクリル酸やポリビニルアルコール等を用いるのが好ましい。また、クロム酸塩を用いるときは、

ポリアクリル酸等を用いるのが好ましい。

【0012】金属箔10の絶縁層13上には、酸変成ポリオレフィン系を固形分とするオルガノゾルが塗布される。ここで、酸変成ポリオレフィンとは、ポリエチレン又はポリプロピレンの側鎖にジカルボン酸を付加したものであり、一般的にはポリプロピレンの側鎖にマレイン酸又は無水マレイン酸を付加させたものである。また、酸変成ポリオレフィン系を固形分とするオルガノゾルとは、有機液体中に酸変成ポリオレフィンがコロイド状で分散しているコロイド溶液である。有機液体としては、炭化水素系の液体が用いられ、主としてトルエンが用いられる。また、オルガノゾルの固形分濃度は5～50重量%程度である。

【0013】絶縁層13表面にオルガノゾルが塗布された後、乾燥工程に導入し、オルガノゾルを乾燥する。乾燥条件は、温度150～220℃、時間5～40秒程度である。この乾燥工程により、オルガノゾルは固化し接着性皮膜11となる。オルガノゾルは酸変成ポリオレフィン系コロイド状となって分散しているので、絶縁層13表面上に比較的均一に塗布され、均一な接着性皮膜11が得られる。

【0014】この後、接着性皮膜11表面上にポリオレフィン系フィルム12が重合され、圧着することによって絶縁層13（即ち、金属箔10）とポリオレフィン系フィルム12とが貼着される。ポリオレフィン系フィルム12は、少なくとも酸変成ポリオレフィン系を含有するものである。従って、酸変成ポリオレフィン系フィルム単独でもよいし、酸変成ポリオレフィン系フィルムと他のポリオレフィン系フィルムとが共押出によって貼合された二層構造フィルムでもよい。また、酸変成ポリオレフィン系フィルムとポリアミドフィルムやポリエステルフィルムとが貼合された二層構造フィルムであっても良い。更に、所望により三層構造や四層構造であっても良い。なお、図3に示したポリオレフィン系フィルム12は、一層構造のもので、酸変成ポリオレフィン系フィルム単独よりなるものが示されている。

【0015】ポリオレフィン系フィルム12中の酸変成ポリオレフィン系フィルムは、オルガノゾル中の酸変成ポリオレフィン系と同種のもので用いられる。従って、オルガノゾル中の酸変成ポリオレフィン系として、無水マレイン酸変成ポリプロピレンを用いた場合には、ポリオレフィン系フィルム12中の酸変成ポリオレフィン系フィルムとして無水マレイン酸変成ポリプロピレンを用いなければならない。

【0016】このポリオレフィン系フィルム12を接着性皮膜11表面上に積層する場合、ポリオレフィン系フィルム12が多層構造であれば、酸変成ポリオレフィン系フィルム面を接着性皮膜11と積層させなければならない。勿論、ポリオレフィン系フィルム12が酸変成ポリオレフィン系フィルム単独よりなる場合には、そのま

ま積層すれば良い。酸変成ポリオレフィンフィルム面を接着性皮膜11に積層させる理由は、接着性皮膜11との親和性を考慮したためである。

【0017】接着性皮膜11が形成された金属箔10の接着性皮膜11面とポリオレフィン系フィルム12の酸変成ポリオレフィンフィルム面とが当接するようにして積層し、接着性皮膜11と酸変成ポリオレフィンフィルムとを圧着することにより、貼着する。この圧着は、一般的に加熱下で行われる。加熱条件は、160～240℃程度である。また、圧着条件は、圧力0.5～2 kg/cm<sup>2</sup>であり、時間0.5～3秒程度である。

【0018】以上のようにして、金属箔10、接着性皮膜11、ポリオレフィン系フィルム12の順で積層一体化された二次電池用外装材料が得られる。この二次電池用外装材料を用いて、二次電池を得る方法の一例としては、以下のような方法が挙げられる。即ち、二次電池用外装材料を所望の大きさに裁断した外装材2枚を用いて、ポリオレフィン系フィルム12同士が当接するようにして積層する。そして、一部を残し、他の端部7を熱封緘（即ち、ポリオレフィン系フィルム部分の溶融圧着による接着）して、袋を得る。そして、この袋の口から、正極集電体2、正極3、隔離材4、負極5、負極集電体6の順で積層された積層体を電解質で含浸し活性化させた二次電池本体部分を収納する。最後に、二次電池本体部分から延びているリード線を外部に引出すようにして、袋の口を再度、熱封緘すれば、二次電池が得られるのである。なお、二次電池用外装材料の金属箔10の他面、即ち、接着性皮膜11の不存在面に文字や模様等を印刷したり、合成樹脂製のオーバーコート層をポリウレタン系接着剤等で貼合しても良いことは、言うまでもない。

【0019】

#### 【実施例】実施例1

金属箔本体として、厚さ30μmのアルミニウム箔を準備する。一方、絶縁ワニスとして、芳香族ポリアミドイミド樹脂20重量部、シランカップリング剤3重量部、N-メチル-2-ピロリドンとキシレンからなる混合溶媒80重量部からなるものを準備する。そして、アルミニウム箔の片面に、絶縁ワニスをバーコーターで塗布し、220℃で20秒間の条件で乾燥（焼付）した。このようにして、アルミニウム箔表面に厚さ2μmの絶縁層が形成された金属箔が得られた。次に、平均粒径6～8μmの無水マレイン酸変成ポリブロビレン20重量部とトルエン80重量部よりなるオルガノゾルを準備した。そして、これを絶縁層表面に塗布し、200℃で20秒間の条件で乾燥し、厚さ2μmの接着性皮膜を得

た。最後に、ポリオレフィン性フィルムとして、厚さ30μmのポリブロビレンフィルムの両面に、厚さ10μmの無水マレイン酸変成ポリブロビレンフィルムが貼合された、三層共押出フィルムを準備した。そして、これを、温度200℃、圧力2 kg/cm<sup>2</sup>、時間1秒間の圧着条件で、接着性皮膜表面に圧着し、二次電池用外装材料を得た。

【0020】得られた二次電池用外装材料から、縦104mmで横69mmの大きさの四辺形状片2枚を裁断した。そして、三層共押出フィルム面が当接するようにして、この2枚の四辺形状片を積層し、三方の端部を巾15mmで熱封緘し、四辺形状袋を作成した。熱封緘の条件は、温度200℃、圧力2 kg/cm<sup>2</sup>、時間1秒間とした。そして、この袋の口から、エチレンカーボネート50重量部、ジエチレンカーボネート40重量部、LiPF<sub>6</sub>10重量部からなる溶液を注入した。最後に、袋の口を、前の条件と同一の条件で熱封緘し、試験体を得た。なお、この試験体を2個準備した。

【0021】1個の試験体については、作成直後に、熱封緘部の初期剥離強度（g/15mm巾）を測定した。他の1個の試験体については、温度20℃で湿度50%RHの雰囲気下で24時間放置するという処理を施した後、熱封緘部の処理後剥離強度（g/15mm巾）を測定した。この測定結果、及び保持率（%）として〔（処理後剥離強度/初期剥離強度）×100〕の値を表1に示した。なお、剥離強度（g/15mm巾）の測定方法は、熱封緘部から巾15mmの試料片を採取し、剥離角度180°で、剥離速度200mm/minの条件で測定したものである。また、他の1個の試験体については、二次電池用外装材の各層間の状況を目視で観察し、剥離が認められるか否かを評価した。各層間剥離が認められたものを「有り」、認められなかったものを「無し」と評価し、表1に示した。更に、他の1個の試験体については、二次電池用外装材の熱封緘部外の区域から、一枚の試料片を採取し、この試料片の表裏に直流を印加し、絶縁破壊強度（V）を測定し、絶縁破壊強度（V）が4000V程度以上で使用上問題が無いものを「良好」と評価し、絶縁破壊強度（V）が4000V程度以下で使用上問題を生じる恐れがあるものを「不良」と評価し、その結果を表1に示した。なお、参考のため、二次電池用外装材料として、極めて優れているものを「◎」、優れているものを「○」、好ましくないものを「×」として総合評価を行い、その結果も表1に示した。

【0022】

【表1】

		剝離強度 (g / 15 mm 巾)			各層間剝離	絶縁破壊強度	総合評価
		初期剝離強度	処理後剝離強度	保持率			
実 施 例	1	600	420	70	無し	良好	○
	2	700	520	74	無し	良好	○
	3	1400	950	68	無し	良好	◎
	4	1350	1040	77	無し	良好	◎
	5	1380	1020	74	無し	良好	◎
比 較 例	1	890	0	0	有り	不良	×
	2	950	50	5	有り	不良	×
	3	980	350	36	有り	不良	×

## 【0023】実施例2

芳香族ポリアミドイミド樹脂に代えて、芳香族ポリイミド樹脂を使用した他は、実施例1と同様の方法で二次電池用外装材料を得た。そして、実施例1と同一の方法で試験を行い、その結果を表1に示した。

## 【0024】実施例3

絶縁ワニスを塗布する前に、この塗布面となるアルミニウム箔面に、以下のような下地化成処理を行う他は、実施例1と同様の方法で二次電池用外装材料を得た。そして、実施例1と同一の方法で試験を行い、その結果を表1に示した。下地化成処理の具体的方法は、アンモニウムジルコニウムカーボネートとポリアクリル酸とを含有する水溶液を、バーコーターで塗布し、温度150℃で15秒間の条件で乾燥した。これにより、ジルコニウム換算で50mg/m<sup>2</sup>の厚さの化成皮膜が得られた。

## 【0025】実施例4

下地化成処理として、酸化クロムとポリアクリル酸とを含有する水溶液を用いる他は、実施例3と同様の方法で二次電池用外装材料を得た。そして、実施例1と同一の方法で試験を行い、その結果を表1に示した。なお、下地化成処理の乾燥条件も、実施例3と同一の150℃で15秒間の条件であり、化成皮膜の厚さもクロム換算で50mg/m<sup>2</sup>である。

## 【0026】実施例5

実施例4に記載の方法で下地化成処理を施した後、実施例2の方法で絶縁層を設け、その後は、実施例1と同一の方法で二次電池用外装材料を得た。そして、実施例1と同一の方法で試験を行い、その結果を表1に示した。

## 【0027】比較例1

厚さ30μmのアルミニウム箔に、ポリウレタン系接着剤を塗布し、80℃で20秒間の条件で乾燥し、厚さ5μmの接着性皮膜を形成した。実施例1で用いた三層構造のポリオレフィン系フィルムの片面をコロナ処理し、このコロナ処理面と接着性皮膜とを、温度60℃で線圧1kg/mmのロール間を通して、圧着した。その後、

60℃で72時間熟成し、二次電池用外装材料を得た。そして、実施例1と同一の方法で試験を行い、その結果を表1に示した。

## 【0028】比較例2

20 厚さ30μmのアルミニウム箔の片面に、実施例3で使した下地化成処理を施した他は、比較例1と同一の方法で二次電池用外装材料を得た。そして、実施例1と同一の方法で試験を行い、その結果を表1に示した。

## 【0029】比較例3

厚さ30μmのアルミニウム箔の片面に、実施例4で使した下地化成処理を施した他は、比較例1と同一の方法で二次電池用外装材料を得た。そして、実施例1と同一の方法で試験を行い、その結果を表1に示した。

30 【0030】表1の結果から明らかなように、実施例1～5に係る方法で得られた二次電池用外装材料は、比較例1～3に係る方法で得られた二次電池用外装材料と比較して、LiPF<sub>6</sub>を含む溶液を封入した後においても、熱封緘部の剝離強度を高く維持しうるものである。また、実施例に係るものは、各層間の剝離も認められず、絶縁破壊強度の高いものであった。

## 【0031】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明に係る方法で得られた二次電池用外装材料は、オルガノゾルより形成された酸変成ポリオレフィンからなる接着性皮膜表面に、同種の酸変成ポリオレフィンフィルムを圧着するので、接着性皮膜と酸変成ポリオレフィンフィルムとの親和性が大きく、接着性皮膜と酸変成ポリオレフィンフィルムとの接着強度は向上する。従って、酸変成ポリオレフィンフィルムを含有するポリオレフィン系フィルムと、接着性皮膜が形成された金属箔とは強固に貼着される。依って、この二次電池用外装材料を用いて、端部をポリオレフィン系フィルムの熱融着によって熱封緘した二次電池を作成すれば、この熱封緘部は剝離しにくく、二次電池の液漏れを良好に防止しうるという効果を奏する。特に、二次電池として、電解質中に導電

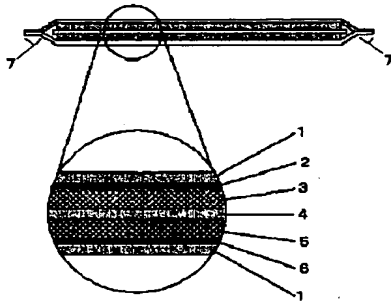


性の大きいLiPF<sub>6</sub>を用いても、LiPF<sub>6</sub>から生成するフッ酸によって、熱封緘部が侵されにくく、熱封緘部が剥離しにくいという効果を奏する。

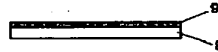
【0032】また、ガラス転移点が少なくとも200℃以上の耐熱性ポリマーとカップリング剤とを含む絶縁ワニスを塗布し、絶縁層が設けられた金属箔を使用する場合には、絶縁破壊強度も高く、二次電池用外装材料として好適である。更に、ジルコニウム塩又はクロム酸塩と、高分子物質とを含む耐蝕性皮膜を、金属箔本体と絶縁層との間に設けた場合には、耐蝕性が向上し、電解質溶液によって、更に侵されにくくなるという効果も奏する。

【0033】従って、本発明に係る方法で得られた二次電池用外装材料は、リチウム金属二次電池、リチウムイオン二次電池、ポリマーリチウムイオン二次電池等の外\*

【図1】



【図2】



【図3】



\* 装材として有益であり、また、シート状の二次電池の外装材としても有益である。

【図面の簡単な説明】

【図1】シート状で薄型のポリマーリチウムイオン二次電池の内部構造の一例を示した模式的断面図である。

【図2】二次電池の外装材の一般例を示した模式的断面図である。

【図3】本発明に係る方法により得られた二次電池用外装材料の一例を示した模式的断面図である。

【符号の説明】

- 10 金属箔
- 11 接着性皮膜
- 12 ポリオレフィン系フィルム
- 13 絶縁層
- 14 金属箔本体

フロントページの続き

(72)発明者 二宮 裕一

滋賀県草津市山寺町笹谷61-8 日本製箱  
株式会社滋賀工場内

Fターム(参考) 4D075 AC43 AE03 BB24Z BB93Z

CA13 DA04 DB01 DC19 EA12  
EB13 EB40 EB45 EB56 EC01

4F100 AA02E AB01A AB10A AB33A  
AK01B AK01E AK03C AK03D  
AK24C AK49B AK50B AK54B  
AL07C AL07D AR00B BA04  
BA05 BA07 BA13 CA02B  
EC032 EH462 EJ172 EJ862  
GB16 GB48 JA05B JB02  
JB02E JG04B JJ03B JK06  
JL11C JM01C YY00B

5H011 AA01 AA02 AA17 CC02 CC05  
CC06 CC08 CC10 DD13 DD21  
KK02